ÜBER

MESOXALSÄUREPHENYLHYDRAZON

UND DERIVATE DESSELBEN

HERGESTELLT AUS

DIAZOBENZOLCHLORID UND MALONSÄUREESTER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

ZU

TÜBINGEN.

VORGELEGT VON

AUGUST GANGHOFER AUS AUGSBURG.

ÜBER

MESOXALSÄUREPHENYLHYDRAZON

UND DERIVATE DESSELBEN

HERGESTELLT AUS

DIAZOBENZOLCHLORID UND MALONSÄUREESTER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

ZU

TÜBINGEN.

VORGELEGT VON

AUGUST GANGHOFER AUS **AUGSBURG.**

AUGSBURG 1903.

F. C. KREMERSCHE BUCHDRUCKEREI (A. MANZ).

Von der Fakultät

angenommen den 25. Juli 1903.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN HERZLICHER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0152

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor *Dr. Bülow* ausgeführt.

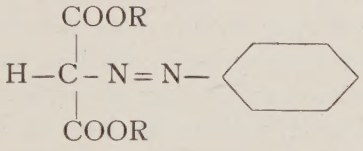
Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **Bülow**

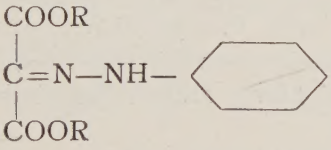
für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie dem Leiter des hiesigen Instituts, Herrn Professor *Dr. W. Wislicenus* meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Vor Jahren hat *R. Meyer*[1]) Malonsäureester mit Diazobenzolchlorid zusammengebracht und ohne das primäre Kupplungsprodukt zu isolieren, es verseift. Die auf diese Weise erhaltene Säure versuchte er, um einen Konstitutionsbeweis erbringen zu können, über das Silbersalz durch Aethylierung in normalen Ester überzuführen Es gelang ihm jedoch nur, geringe Ausbeuten des sauren Esters zu erhalten. Er liess deshalb die Frage, ob hier ein Azo-Körper von der Formel:



oder ein Hydrazon von der Formel:



vorliege, offen.

[1]) Ber. XXI 118; XXIV 1241.

Schon vor *R. Meyer* hatten andere Forscher sich mit ähnlichen Kombinationen beschäftigt und dieselben teils als Hydrazone, teils als Azo-Verbindungen angesprochen.

v. Pechmann[1]) hatte nämlich durch Oxydation des Isoxazoldicarbonsäureäthers den oben erwähnten sauren Athyläther und durch Verseifung die freie Säure erhalten. Er hatte nun gefunden, dass diese Säure sich identisch mit der von *E. Fischer*[2]) und *Elbers*[3]) aus Mesoxalsäure dargestellten Phenylhydrazonmalonsäure erwies.

Japp und *Klingemann* bewiesen, dass die von ihnen aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigäther dargestellte Phenylazopropionsäure[4]) nichts anderes sei als die von *E. Fischer*[5]) aus Phenylhydrazin und Brenztranbensäure erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Ferner haben sie gezeigt, dass das Benzolazoaceton[6]) ein Hydrazon ist. Die Verbindung aus Benzolazoaceton und Phenylhydrazin deckt sich nämlich mit dem Körper, welcher *v. Pechmann*[7]) aus Methylglyoxal und Phenylhydrazin erhalten hat. *V. Meyer*[8]) hält den von ihm dargestellten Phenylazoacetessigester für ein Hydrazon, weil er an ihm die acidifizierende Eigenschaft der Phenylazogruppe, die er beim Eintritt derselben in eine andere organische Verbindung wie z. B. beim Phenylazonitromethan beobachtete, nicht nur vermisst, sondern sogar den sauren Charakter des Acetessigäthers aufgehoben findet. Ferner aber

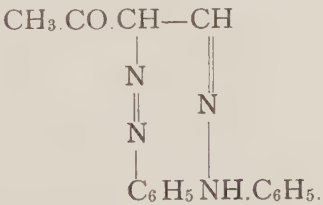
---

[1]) Ber. XXIV 866.
[2]) Ber. XVII 578; [3]) Annalen 227, 355; [4]) Ber. XX 2942;
[5]) Ber. XVI 2241; [6]) Ber. XVIIb 1926; [7]) Ber XXb 3398;
[8]) Ber XXI 11.

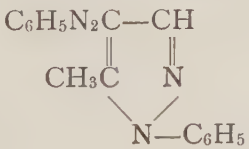
stellt er den Satz auf, dass bei der Einwirkung von Diazo-Verbindungen auf substituierbare aliphatische Verbindungen die Reaktion in verschiedenem Sinne verlaufen kann und dass in jedem Fall zu ermitteln ist, welches die Konstitution der stickstoffhaltigen Gruppe sei.

Beyer und *Claisen*[1]) glauben den Beweis erbracht zu haben, dass die Kondensationsprodukte von einigen 1.3 Diketonen mit Diazobenzolchlorid wirkliche Benzolazo-Verbindungen sind. Es sind dies die Benzolazoderivate des Acetessigaldehyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans. Als Beweis dafür führen sie an: Die genannten Verbindungen lösen sich in Alkali und werden durch Kohlensäure wieder gefällt.

Ferner stellten sie durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylazoacetessigaldehyd einen Körper von der Zusammensetzung dar:



Denselben führten sie durch geeignete Behandlung in ein Phenylazopyrazol-Derivat über:



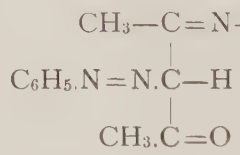
[1]) Ber. XXI 1697.

Beim Phenylazoacetylaceton und beim Phenylazodibenzoylmethan erhielten sie mit Phenylhydrazin direkt das entsprechende Pyrazol.

v. Pechmann[1]) war durch die Untersuchungen von *Japp* und *Klingemann* angeregt worden, eine Verbindung, die er und *Jenisch*[2]) durch Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure erhalten und die er für ein Disbenzolazoaceton angesehen hatte, darauf zu untersuchen, ob in ihr nicht auch ein Hydrazon vorliege.

Da es *v. Pechmann* seiner Ansicht nach gelungen war, bei dieser Verbindung die Hydrazon-Natur nachzuweisen, schloss er daraus, dass die von *Beyer* und *Claisen* dargestellten Azo-Verbindungen (der Phenylazoacetessigaldehyd, das Phenylazoacetylaceton und das Phenylazodibenzoylmethan) auch Hydrazone seien. Den Beweis brachte er in der Darstellung einer Benzoyl- und Acetyl-Verbindung des Benzoylazoacetylacetons und in dem Nachweis von Benzanilid und Acetanilid in den Spaltungsprodukten dieser Körper.

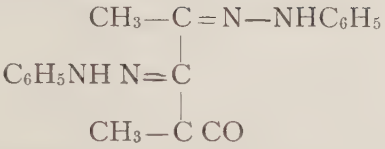
Während nun *Beyer* und *Claisen* die Meinung vertraten, dass eine Pyrazolbildung unter Wasserabspaltung nur vor sich gehen könnte, wenn das Zwischenprodukt die Formel



---

[1]) Ber. XXV 3190;
[2]) Ber. XXIV 3255.

und nicht die Formel



hat, glaubt *v. Pechmann* annehmen zu können, dass das Dihydrazon bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels in das tautomere Azohydrazon übergeht und unter Wasserabspaltung Pyrazol liefert.

Er hält es ferner für möglich, dass die Gruppe (—C=N—NH) bei Gegenwart einer genügenden Anzahl negativer Gruppen schwach saure Eigenschaft entwickelt und sich dadurch die Alkalilöslichkeit des Benzolazoacetylacetons erklärt Dem entgegen hält *Bülow*[1]) die Alkalilöslichkeit für einen Beweis, dass ein Azo-Körper vorliege, was er bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Isodiazo-Salzen auf Acetessigester-Kombinationen bestätigt sieht. *Bülow* nimmt an, dass die Verbindung aus Diazobenzolchlorid und Acetessigester entgegengesetzt der Ansicht von *V. Meyer* ein echter Azo-Körper ist. Er schliesst dies nämlich aus den färberischen Eigenschaften der Natriumverbindung des Benzolazoacetessigesters und ihrer völligen Analogie mit bekannten echten Azo-Kombinationen, dem indifferenten Verhalten gegen Benzoylchlorid in alkalischer und der Nichtmethylierbarkeit mittels Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, sowie aus der Indifferenz des Esters gegen Diazomethan. *Bülow* fand dieselben Verhältnisse beim (p nitranilinazo) benzoylaceton[2]) vor.

---

[1]) Ber. XXXI 3122; XXXII 197.

[2]) Ber. XXXII 2631.

Es gelang ihm leicht, diesen Körper mit Phenylhydrazin zu Pyrazol und mit Hydroxylamin zu Isoxazol zu kondensieren und schloss daraus auf das Vorhandensein einer Azo-Gruppe.

Wir haben nun gesehen, dass durch Kuppelung mit Diazobenzol sowohl Hydrazone wie auch Azo-Körper entstehen.

Mir war nun die Aufgabe gestellt, Verbindungen aus Malonsäuremethylester und Diazobenzolchlorid und einige Derivate derselben herzustellen.

Theoretischer Teil.

v. Pechmann stellte durch Oxydation[1]) des Isoxazoläthers durch Salpetersäure den Aethylester der Phenylhydrazonmesoxalsäure und durch Verseifung die freie Säure dar. Diese Säure deckt sich vollständig

1. mit der von *E. Fischer* und *Elbers* aus Mesoxalsäure und Hydrazinlösung erhaltenen,

2. mit der von *R. Mejer* aus Malonsäure und Diazobenzolchlorid und darauffolgender Verseifung hergestellten Säure.

Ferner gelang es *v. Pechmann*, den sauren Methylester[2]) als Nebenprodukt bei einer Arbeit zu erhalten und diesen sauren Ester durch Eintragen in die aus Nitrosourethan bereitete Diazolösung in den normalen Ester[3]) überzuführen.

v. Pechmann führt nun den Beweis, dass in diesen Verbindungen ein wirkliches Hydrazon vorliegt.

Denn

1. lässt die Identität seiner Säure mit der von *Fischer* und *Elbers* hergestellten darauf schliessen, dass in seiner Säure ebenfalls wie in der Säure von *E. Fischer* und *Elbers* ein Hydrazon vorliege;

---

[1]) Ber. XXIV 866;
[2]) „ XXV 3175;
[3]) „ XXVIII 858.

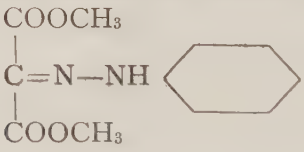
2. ist es ihm gelungen, den sauren Methylester zu acetylieren und

3. geben sowohl die Säuren als auch der saure und der normale Ester in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst auf Hinzufügen von Kaliumdichromat die charakteristische Violettfärbung *(Bülow'sche Reaktion)*.

Ruhemann[1]) hat aus Dibrommalonsäureamid mit Phenylhydrazin eine Verbindung erhalten, welche als Mesoxalsäureamidphenylhydrazon aufzufassen ist. Es ist ihm ferner gelungen, durch Nitrierung das Mesoxalsäureamidnitrophenylhydrazon zu erhalten.

Da nun die Verbindung, welche ich aus Malonsäuremethylester mit Diazobenzolchlorid erhalten habe, ferner der daraus dargestellte saure Ester, ferner die Säure und auch das Säure-Amid und die Nitroverbindung sowohl in den Schmelzpunkten als auch dem sonstigen Verhalten mit dem oben angeführten Körper übereinstimmen, weil ferner eine Anzahl der Derivate die charakteristische *Bülowsche Hydrazonreaktion* geben, so muss angenommen werden, dass die Verbindungen, welche durch Kuppelung von Malonsäureester mit Diazobenzolchlorid und dessen Derivate erhalten werden, ebenfalls Hydrazone sind.

Mesoxalsäuremethylesterphenylhydrazon.



aus Malonsäuremethylester und Diazobenzolchlorid hergestellt.

[1]) Soc. 67, 1004.

Schmelzpunkt 62°.

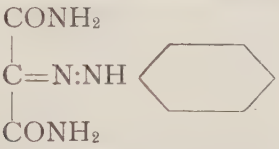
Schmelzpunkt der *v. Pechmann* erhaltenen Verbindung 61°—62°.

Hieraus erhielt man den sauren Ester.

Schmelzpunkt 125° (*v. Pechmann* 125°) und die Säure, Schmelzpunkt 163° (*v. Pechmann, R. Meyer, E. Fischer* und *Elbers* 163°—164°).

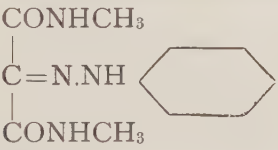
Wie schon erwähnt, gibt der normale, der saure Ester wie auch die Säure die *Bülow'sche Reaktion*

Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon.



bekommt man durch längeres Kochen des Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon mit Ammoniak-Flüssigkeit. Die Verbindung hat den Schmelzpunkt 231°—232°. (*Ruhemann* gibt den Schmelzpunkt 232° an.)

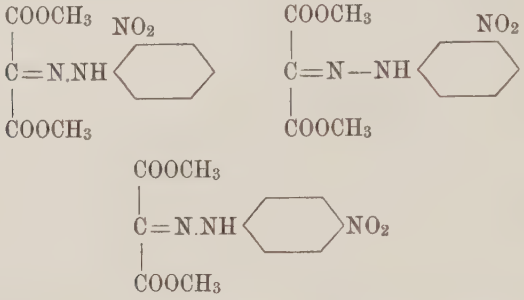
Mesoxalsäuredimethylamidphenylhydrazon.



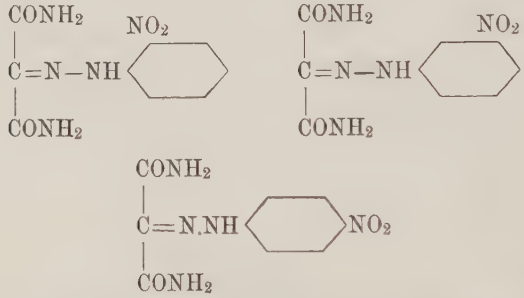
hergestellt durch längeres Erwärmen von Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon mit 33% Methylamin. Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon sowie das Diamid und das Dimethylamid lösen sich in verdünnter kalter Natronlauge und Sodalösung und werden aus diesen Lösungen durch Kohlensäure vollständig ausgefällt.

Nitroverbindungen

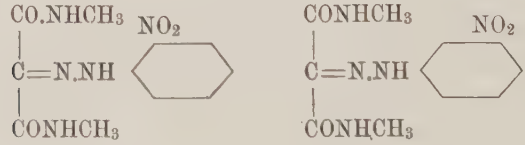
erhält man leicht durch Kuppelung der betreffenden Nitrodiazobenzolchloride mit Malonsäuremethylester. *Sie geben die Bülowsche Reaktion nicht.*

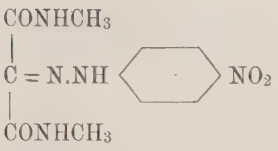


Daraus durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit die Säure-Amide



und durch Erwärmen mit 33% Methylamin die Säuremethylamide.





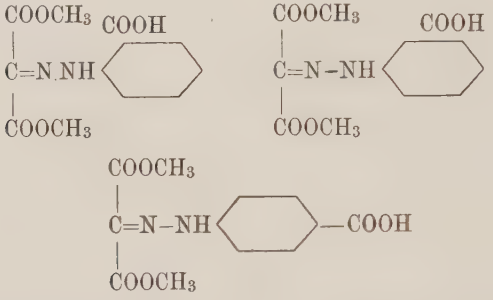
Schmelzpunkte:	o	m	p
Dimethylester:	143°—144°;	115°—116°;	162°—163°;
Diamid:	244°—245°;	(*)	über 285°;
Dimethylamid:	186°—187°;	202°—203°;	243°.

(*) beginnt bei 236° sich zu zersetzen (nach *Ruhemann* bei 235°).

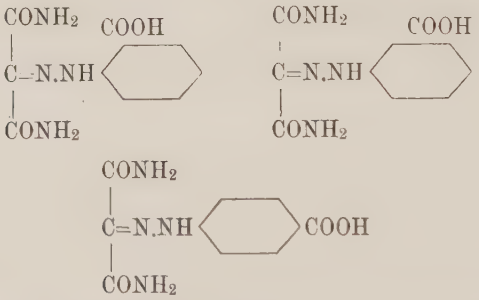
Die Nitro-Verbindungen lösen sich in kalter, verdünnter Natronlauge und zwar das Mesoxalsäuredimethylester—m nitrophenylhydrazon sowie das Diamid und das Dimethylamid der m Nitroverbindung mit gelber Farbe, das Mesoxalsäuredimethylester—p nitrophenylhydrazon, das Diamid und das Dimethylamid der p-Nitro-Verbindung mit roter Farbe, das Mesoxalsäuredimethyl-o nitrophenylhydrazon, das Diamid und das Dimethylamid der o Nitro-Verbindung mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in rosarot umschlägt. Aus diesen Lösungen werden die betreffenden Körper durch Kohlensäure teilweise ausgefällt. Die Titration dieser Körper misslang, weil der Farbenumschlag nicht genau beobachtet werden konnte. Die rote Farbe von den alkalischen Lösungen der p Nitro-Verbindungen, sowie der Farbenumschlag von gelb in rosarot der alkalischen Lösungen der o Nitro-Verbindungen kann man sich eventuell durch intermolekulare Umlagerung dieser Körper in Pseudo-Säuren erklären.

Mesoxalsäuredimethylestercarbonsäure-phenylhydrazone

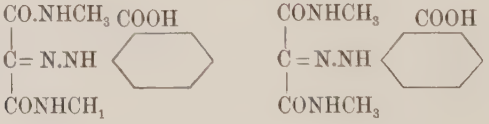
hergestellt aus Diazocarbonsäurebenzolchloride und Malonsäuredimethylester. *Es geben nur die o Verbindungen die Bülow'sche Reaktion.*

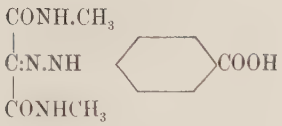


Daraus durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit die Diamide



und durch Erwärmen mit Methylamin die Dimethylamide



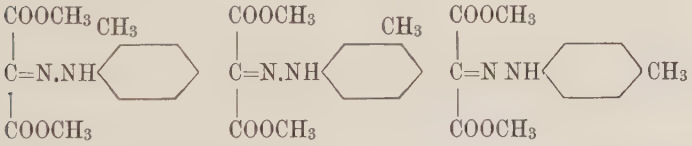


Schmelzpunkte:	o:	m:	p:
Dimethylester:	185°—186°,	157—158°,	238°;
Diamid:	275°,	über 285°,	über 285°;
Dimethylamid:	247°,	247—248°,	über 285°.

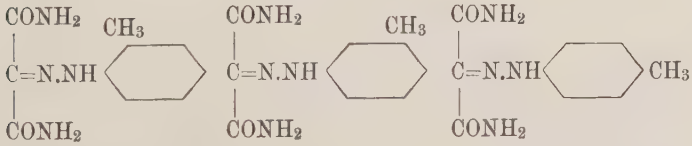
Die Dimethylester, die Diamide und die Dimethylamide lösen sich in verdünnter kalter Natronlauge mit gelber Farbe auf. Aus diesen Lösungen fällen die betreffenden Körper durch Kohlensäure nur teilweise aus.

Mesoxalsäuredimethylestermethylphenylhydrazone.

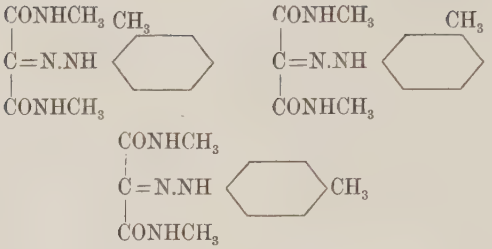
Sie werden hergestellt aus Diazotoluolchloride und Malonsäuredimethylester. *Es geben nur die o Verbindungen die Bülowsche Reaktion.*



Durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit die Diamide



und durch Erwärmen mit Methylamin die Dimethylamide

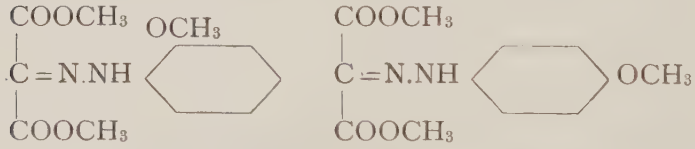


	o:	m:	p:
Schmelzpunkte:			
Dimethylester:	75°—76°;	63°;	89°—90°;
Diamid:	172°—173°;	—	173°—174°;
Dimethylamid:	90°;	65°;	91°;

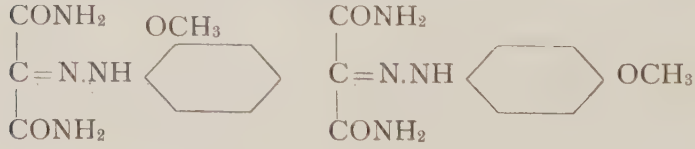
Die Dimethylester, die Diamide und die Dimethylamide lösen sich in verdünnter kalter Natronlauge mit gelber Farbe sehr schwer auf und werden durch Kohlensäure vollständig gefällt.

Mesoxalsäuredimethylestermethyläther-phenylhydrazone

lassen sich aus Diazomethylätherbenzolchloride und Malonsäuredimethylester darstellen. Diese Verbindungen geben *die Bülowsche Reaktion nicht.*



Mit Ammoniakflüssigkeit längere Zeit gekocht, entstehen daraus die Diamide

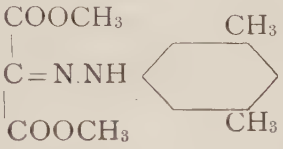


Schmelzpunkte:	o:	p:
Dimethylester:	112°—113°,	91°;
Diamid:	143°,	110°—111°.

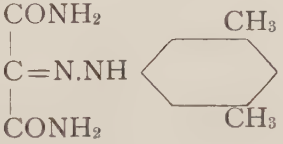
Die Dimethylester und die Diamide lösen sich leicht in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber Farbe und werden durch Kohlensäure vollständig gefällt.

Mesoxalsäuredimethylester m dimethylphenylhydrazon.

Man erhält es aus Diazodimethylbenzolchlorid und Malonsäuredimethylester. Dieser Körper gibt *die Bülowsche Reaktion nicht.*



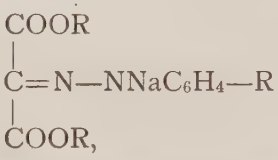
Durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit kommt man zu dem Diamid



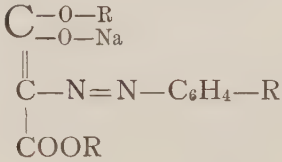
Schmelzpunkte:	
Dimethylester:	93°;
Diamid:	130°—131°.

Der Dimethylester und das Diamid lösen sich mit gelber Farbe in verdünnter kalter Natronlauge und werden durch Kohlensäure wieder gefällt.

Daraus, dass auch die Hydrazone, welche keine sauren Gruppen am Kern besitzen, sich in Natronlauge lösen und daraus, dass die Hydrazone, welche eine saure Gruppe am Kern besitzen aus den alkalischen Lösungen durch Kohlensäure zum Teil gefällt werden, muss der Schluss gezogen werden, dass der Imidwasserstoff saure Eigenschaft besitzt. Nach Ansicht von *v. Pechmann* entstehen Salze von der Zusammensetzung



während nach den Ansichten von *Nef* über derartige Körper sich durch intermolekulare Umlagerung Verbindung der Art:

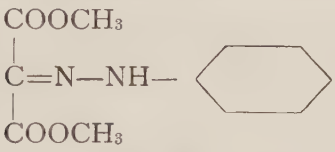


bilden.

Durch diese Untersuchungen geht ferner hervor, dass Bülowsche Reaktion auf Hydrazone von dem Substituenten am Benzolkern selbst wie auch von dessen Stellung am Benzolkern abhängig ist.

Experimenteller Teil.

Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon.



In 36 gr. 30% Salzsäure mit 150 gr. Wasser verdünnt, werden 12,0 gr. Anilin gelöst und dieses mit soviel Natriumnitrit diazotiert bis eine Probe Jodstärkepapier bräunt. Es waren hiezu 10,0 gr. 98% Natriumnitrit notwendig. In diese Lösung wurden unter guter Kühlung 20,0 gr. Malonsäuredimethylester mit 100 gr. Alkohol eingetragen und dann erst langsam 10% Natriumacetatlösung bis zur Trübung hinzugefügt. Nach längerem Stehen im Eisschrank wurde der abgeschiedene Körper abgesaugt und mehrmals aus Alkohol mit Wasser umkristallisiert.

Die auf diese Weise erhaltenen gelben Nädelchen haben den Schmelzpunkt 62° und lösen sich mit gelber Farbe leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in kalter Natronlauge, kochendem Wasser und Aether,

fast gar nicht in Sodalösung. Aus der Lösung in Natronlauge und Sodalösung wird das Hydrazon durch Mineralsäure, Essigsäure und Kohlensäure wieder ausgefällt.

Ferner wird der Körper leicht von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, welche beim Hinzufügen eines Tropfens Kaliumdichromatlösung *blauviolett* wird. (*Bülowsche Reaktion.*)

Die Analyse ergab:

Kohlenstoff:

Angewandte Substanz 0,1261 gr.

CO_2 = 0,2595 gr.

H_2O = 0,0575 gr.

Gefunden: C = 56, 1 %, H = 5.1 %;

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_2$

C = 55,9 %; H 5 %

Stickstoff:

Angewandte Substanz 0,1685 gr.

N = 19 ccm

Temp. 21,0; Barom. 728 mm

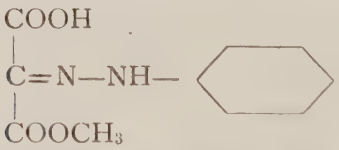
Gefunden: N = 12,3 %;

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_2$

N = 11,96 %.

Darstellung

des sauren Esters und der Säure.



Durch einmaliges Aufkochen der Substanz mit Natronlauge und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure

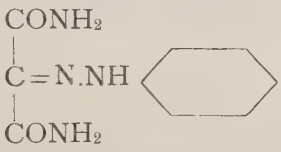
wird der saure Ester erhalten. Derselbe hat nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 125—126° (nach *v. Pechmann* 125°).

Löst man die Substanz im heissen Alkohol, gibt nun Natronlauge zu und kocht auf, so wird die anfangs gelbe Farbe rot, kocht man nun längere Zeit, so fällt ein gelber Körper, das Natriumsalz des Malonsäurephenylhydrazons, aus, welcher wieder auf Zusatz von Wasser in Lösung geht. Setzt man verdünnte Schwefelsäure zu, so bekommt man die freie Säure, welche nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 163° zeigt. (Nach *R. Mejer*, *v. Pechmann, Elbers* und *E. Fischer* 163°—164°).

Acetylierungs-Versuch.

Weder durch stundenlanges Kochen mit Essigsäureanhydrid noch durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink konnte das Acetyl-Produkt erhalten werden. Stets wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon werden mit 50 gr. Ammoniakflüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak vergangen ist. Man fügt nun Wasser zu, lässt erkalten, saugt ab, wäscht gut mit Wasser und Alkohol nach und kristallisiert aus Eisessig um. Man erhält hellgelbe

feine Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 231°—232°. Sie lösen sich leicht in Eisessig, schwer in kochendem Wasser, Aether, in kalter Natronlauge, kalter Ammoniaklösung und kalter Natronkarbonatlösung. Nimmt man den Körper in konzentrierter Schwefelsäure auf und fügt 1 Tropfen Kaliumdichromatlösung hinzu, so wird die anfangs gelbe Farbe *violettrot.* (*Bülowsche Reaktion.*)

Die Analyse ergab:

Kohlenstoff:

Substanz 0,155 gr.

CO_2 = 0,293 gr.

H_2O = 0,0655 gr.

Gefunden: C = 51,6 %, H = 4,7 %

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_4$

C = 51,9 %, H 4,9 %.

Stickstoff:

Substanz 0,0708 gr.

N = 17,8 ccm;

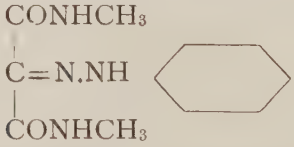
Barom. 732; Temp. 21°.

Gefunden N = 26,9 %;

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_4$

N = 27,1 %.

Mesoxalsäuredimethylamidphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon werden mit 10,0 gr. 33 % Methylamin und soviel Alkohol als zur Lösung notwendig ist, eine Stunde

lang erwärmt. Hierauf setzt man Wasser bis zur Trübung hinzu und lässt erkalten. Den entstandenen Niederschlag saugt man ab und kristallisiert ihn aus Alkohol mehrmals um. Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 117°—118°, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in kalter Natronlauge, kalter Natronkarbonatlösung, kochendem Wasser und Aether mit gelber Farbe lösen und die *Bülowsche Reaktion* geben.

Aus der Lösung in Natronlauge und Natronkarbonatlösung wird das Diamid durch Mineralsäuren, Essigsäure und Kohlensäure vollständig ausgefällt.

Die Analyse ergab:

Substanz = 0,103 gr.

CO_2 = 0,212 gr.

H_2O = 0,0565 gr.

Gefunden: C = 56,1 %, H = 6,1 %;

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_4$

C = 56,41 %, H = 6 %.

Stickstoff:

Substanz 0,1387 gr.

N = 30,9 ccm;

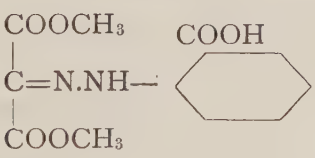
Temp. 22°; Barom. 728 mm;

Gefunden: N = 24,1 %;

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_4$

N = 23,9 %.

Mesoxalsäuredimethylester-o-carbonsäurephenylhydrazon.



10,0 gr. o. Amidobenzoesäure werden in 18,5 gr. 30% Salzsäure und 200 gr. Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird mit genügend (= 5,01 gr.) 98% Natriumnitrit diazotiert und nun langsam unter guter Abkühlung 11 gr. malonsaures Methyl in 100 gr. Alkohol und hierauf Natriumacetatlösung bis zur Trübung hinzugesetzt. Den durch längeres Stehen im Eisschrank ausgefallenen Körper kristallisiert man nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol viermal um.

Aus der alkalischen Lösung wird das Hydrazon durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 185—186°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Natronlauge, Natronkarbonatlösung, schwer in kochendem Wasser und Aether lösen.

Die Bülowsche Reaktion tritt ein.

Verbrennung.

Substanz 0,0901 gr;
CO_2 = 0,166 gr.;
H_2O = 0,0355 gr.;
Gefunden: C = 50,2%; H = 4,2%
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_2$
C = 50,14%, H = 4,28%.

Stickstoff:

Substanz 0,1105 gr.
N = 10,2 ccm.
Temp. 18,1°, Barom. 726 mm.
Gefunden: N = 10,3%
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_2$
N = 10,0%.

Mesoxalsäurediamid-o-carbonsäurephenylhydrazon.

2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-o-carbonsäurephenylhydrazon werden mit 50 ccm Ammoniakflüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist. Nach dem Erkalten setzt man Essigsäure zu, saugt ab und kristallisiert aus Eisessig mehrmals um.

Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 275°, welche sich leicht in Eisessig, Natronlauge, Ammoniakflüssigkeit, Natroncarbonatlösung, schwer in Alkohol, kochendem Wasser, fast nicht in Aether lösen. *Sie geben die Bülowsche Reaktion.*

Verbrennung.

Kohlenstoff:

Substanz 0,1144 gr.

CO_2 = 0,202 gr.

H_2O = 0,043 gr.

Gefunden: C = 48,1 %; H = 4,2 %

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4$

C = 48,0 %, H = 4,0 %.

Stickstoff:

Substanz 0,091 gr.

N = 18,8 gr.

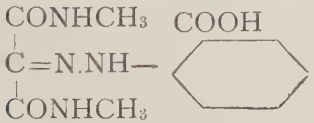
Temp. 18,2°, Barom. 740 mm.

Gefunden: N = 22,67 %,

Berechnet für $C_{10}H_9O_4N_4$

N = 22,4 %.

Mesoxalsäuredimethylamid-o-carbonsäurephenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-o-carbonsäure-phenylhydrazon werden mit 10 gr. 33 % Methylamin 1 Stunde lang erwärmt. Man fügt nun Essigsäure bis zur Trübung hinzu, lässt erkalten, kristallisiert den abgesaugten Körper aus Alkohol und Wasser um.

Kristallinischer gelber Körper, Sm. 247°, welcher sich leicht in Alkohol, Eisessig, Natronlauge, Natriumcarbonatlösung, schwer in kochendem Wasser und Aether mit gelber Farbe löst und *die Bülowsche Reaktion gibt.* Aus der alkalischen Lösung fällt das Dimethylamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise aus.

Verbrennung:

Kohlenstoff:

Substanz 0,1673 gr.

CO_2 = 0,3155 gr.;

H_2O = 0,077 gr.;

Gefunden: C = 51,5 %, H = 5,1 %

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$

C = 51,8 %, H = 5,0 %.

Stickstoff:

Substanz 0,156 gr.

N = 280 ccm.

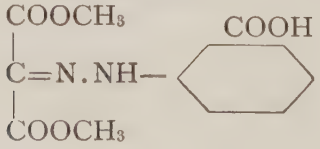
Temp. 15,0°, Barom. 727 mm,

Gefunden: N = 20,0 %,

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$

N = 20,1 %.

Mesoxalsäuredimethylester-m-carbonsäure-phenylhydrazon.



10 gr. m-Amidobenzoesäure werden in 18,5 gr. 30% Salzsäure und 200 gr. Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird mit genügend (= 5,01 gr.) 98% Natriumnitrit diazotiert und nun langsam unter guter Abkühlung 11 gr. malonsaures Methyl in 100 gr Alkohol und hierauf Natriumacetatlösung bis zur Trübung hinzugesetzt. Den durch längeres Stehen im Eisschrank ausgefallenen Körper kristallisiert man nach dem Absaugen 3 mal aus verdünntem Alkohol um.

Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 157°. 158°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Natronlauge, Natroncarbonatlösung, schwer in kochendem Wasser und Aether lösen und *die Bülow'sche Reaktion nicht geben.*

Aus der alkalischen Lösung wird der Dimethylester durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Verbrennung.

Substanz 0,1805 gr.

I. CO_2 = 0,333 gr.;

H_2O = 0,0713 gr.;

Gefunden C = 50,3%; H = 4,2%.

II. Substanz 0,1402 gr.;

CO_2 = 0,258 gr.

H_2O = 0,051 gr.

Gefunden: C = 50,1%; H = 4,04%.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_2$

C = 50,14%; H = 4,28%.

Stickstoff:

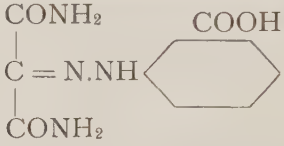
Substanz 0,244 gr.;

N = 22 ccm.

Temp. 21°; Barom. 729 mm.

Gefunden N = 10,1%;
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_2$
N = 10,0%.

Mesoxalsäurediamid-m-carbonsäurephenylhydrazon.

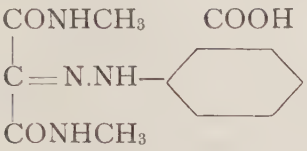


4 gr. Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig vergangen ist. Während des Kochens fällt ein Körper von orangeroter Farbe aus; der Niederschlag vermehrt sich wesentlich beim Hinzufügen von Essigsäure. Man saugt ab und kristallisiert dreimal aus Eisessig mit Wasser um.

Gelber kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt über 285°, welcher sich leicht in Eisessig, Natronlauge, Natroncarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit, sehr schwer in kochendem Wasser, kochendem Alkohol, fast gar nicht in Aether löst und *die Bülowsche Reaktion nicht gibt.*. Die alkalische Lösung wird durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure teilweise gefällt.

Die Analyse ergab
Kohlenstoff:
Substanz 0,098 gr.
CO_2 = 0,1735 gr.;
H_2O = 0,0325 gr.;
Gefunden: C = 48,2%, H = 3,8%
Berechnet für $C_{10}H_9O_4N_4$
C = 48,2%, H = 3,6%.

Mesoxalsäuredimethylamin-m-carbonsäure-phenylhydrazon.



3 gr. Mesoxalsäuredimethylester-m-carbonsäure-phenylhydrazon werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und hierauf 10 gr. 33% Methylamin hinzugefügt. Das Ganze wird zwei Stunden erwärmt, hierauf filtriert und mit so viel Essigsäure versetzt, bis saure Reaktion eintritt. Es wird abgesaugt und aus Alkohol und Wasser umkristallisiert.

Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 247—248°, welche sich leicht in Eisessig, Alkohol, Natronlauge, Ammoniakflüssigkeit und Natroncarbonatlösung, sehr schwer im kochenden Wasser, fast gar nicht in Aether lösen. *Sie geben die Bülowsche Reaktion nicht.* Aus der alkalischen Lösung wird durch Mineralsäuren und Essigsäure das Dimethylamin vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Substanz 0,130 gr.

CO_2 = 0,2455 gr.

H_2O = 0,63 gr.

Gefunden: C = 51,5%, H = 5,3%.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$

C = 51,8%; H 5,1%.

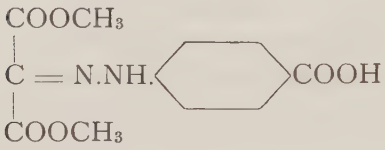
Stickstoff:

Substanz = 0,121 gr.;

N = 22 ccm;

Temp. 16°; Barom. 729 mm;
Gefunden: N = 20,4 %;
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$
N = 20,1 %.

Mesoxalsäuredimetylester-p-carbonsäure-phenylhydrazon.



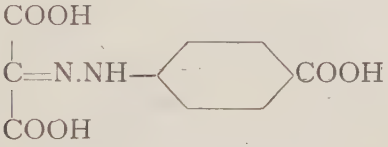
10 gr. p. Amidobenzoesäure werden in 18,5 gr. 30% Salzsäure und 200 gr. Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird mit der genügenden Menge (= 5,01 gr.) Natriumnitrit diazotiert. In diese Lösung werden unter guter Kühlung 11,0 gr. Malonsäuremethylester mit 100 gr. Alkohol eingetragen und langsam 10% Natriumacetatlösung bis zur Trübung hinzugefügt. Nach längerem Stehen wird der ausgefallene Körper abgesaugt und aus Wasser und Alkohol in der Weise umkristallisiert, dass man den Körper mit viel Wasser kocht und so viel Alkohol zugibt, dass eben Lösung eintritt.

Gelbe Nadeln, welche bei 238° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Alkohol, Eisessig, Natronlauge, Natriumcarbonatlösung, Ammoniak, schwer in kochendem Wasser, fast nicht in Aether lösen. *Sie geben keine Bülowsche Reaktion.*

Aus der alkalischen Lösung fällt das Hydrazon auf Zufügen von Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, auf Einleiten von Kohlensäure nur teilweise aus.

Verbrennung:
Kohlenstoff
Substanz 0,120 gr.
CO_2 = 0,225 gr.
H_2O = 0,044 gr.
Gefunden: C = 51,2 %, H 4,07 %.
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_2$
C = 51,4 %; H 4,2 %.
Stickstoff:
Substanz 0,132 gr.
N = 12,2 ccm;
Barom. 738 mm; Temp. 20,5°;
Gefunden: N = 10,25 %;
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_2$
N = 10,0 %.

Mesoxalsäure-p-carbonsäurephenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p carbonsäurephenylhydrazon werden in 15.0 gr. 10 % Natronlauge durch Erwärmen gelöst. Man setzt nun etwas Alkohol hinzu und kocht. Die anfangs gelbe Farbe wird rot; nach weiterem Kochen fällt ein gelber Körper aus, welchen man durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung bringt. Durch Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure erhält man die freie Säure, welche aus Alkohol mehrmals umkristallisiert wird.

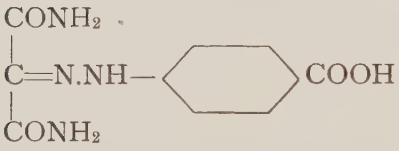
Feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 275°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Natronlauge,

Ammoniak, Natronkarbonatlösung, schwer in kochendem Wasser und Aether lösen. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit gelber Farbe aufgenommen. Auf Zusatz von Kaliumdichromat *entsteht nicht Violettfärbung.*

Titration der Säure.

1) Verbrauchte $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge 12,9 ccm, welche 0,1085 gr. Säure entsprechen, angewandte Substanz 0,108 gr.
2) Verbrauchte $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge 16,02 ccm, welche 0,140 gr. Säure entsprechen; angewandte Substanz 0,139 gr.

Mesoxalsäurediamid-p-carbonsäure-phenylhydrazon.



4 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p-carbonsäure-phenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden des Geruches nach Ammoniak gekocht. Man setzt zu dem heissen Gemisch genügend Essigsäure zu und lässt erkalten. Den abgeschiedenen Körper saugt man ab und kristallisiert ihn aus Eisessig um.

Kristallinischer Körper, welcher über 285° schmilzt, sich in konzentrierter Schwefelsäure, Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniaklösung, Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Aether fast gar nicht löst und *keine Bülowsche Reaktion gibt.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Diamid durch Mineralsäuren, Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Angewandte Substanz 0,0816 gr.;

CO_2 = 0,143 gr.;

H_2O = 0,0295 gr.;

Gefunden: C = 47,7 %; H = 4,0 %;

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4$

C = 48,0 %; H = 4,0 %.

Stickstoff:

Substanz 0,0765 gr.

N = 15,2 ccm;

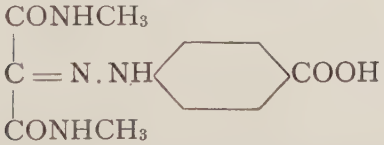
Temp. 17,8°; Barom. 731 mm;

Gefunden: N = 22,2 %;

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4$

N = 22,4 %.

Mesoxalsäuredimethylamid-p-carbonsäure-phenylhydrazon.



2 gr. Mesaxolsäuredimethylester-p-carbonsäure-phenylhydrazon werden in 10,0 gr. 33 % Methylamin aufgelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man setzt nun ziemlich viel Wasser und genügend Essigsäure zu und lässt erkalten. Den abgeschiedenen Körper saugt man ab, wäscht ihn gut mit Wasser und Alkohol nach und kristallisiert ihn aus Alkohol und Wasser einigemale um.

Der Körper stellt gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt über 285° vor und löst sich in konzent. Schwefelsäure, Natronlauge, Natroncarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit, Eisessig und Alkohol leicht, im kochenden Wasser schwer, im Aether fast nicht mit gelber Farbe. Die Nädelchen zeigen *die Bülowsche Reaktion nicht.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Dimethylamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Die Analyse ergab:

Kohlenstoff:

Angewandte Substanz 0,1181 gr.;

CO_2 = 0,2238 gr.;

H_2O = 0,0545 gr.;

Gefunden: C = 51,67 %; H = 5,1 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$

C = 51,8 %; H = 5 %.

Stickstoff:

Angewandte Substanz 0,153 gr

N = 22,2 ccm;

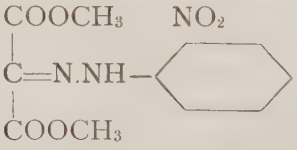
Temp. 16°; Barom. 738 mm;

Gefunden: N = 20,1 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$

N = 20,1 %.

Mesoxalsäuredimethylester-o-nitrophenylhydrazon.



14 gr. o Nitranilin werden in 36,0 gr. 30 % Salzsäure und 100 gr. Wasser suspendiert und mit

genügend (= 8 gr.) Natriumnitrit diazotiert. Ein vorhergehendes Lösen des Nitranilins ist nicht erforderlich, weil während des Diazotierens alles in Lösung. Man fügt nun unter guter Kühlung 15,0 gr. Malonsäuredimethylester in 100,0 gr. Alkohol und Natriumacetatlösung bis zur Trübung zu und lässt einige Stunden stehen. Nach dieser Zeit werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, gut nachgewaschen und aus Alkohol und Wasser viermal umkristallisiert. Feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 143°—144°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, schwer in Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniak, konzentrierter Schwefelsäure, kochendem Wasser, fast nicht in Aether mit gelber Farbe lösen und die *Bülowsche Reaktion nicht geben.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Hydrazon durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Die Analyse ergab:

Kohlenstoff:

Angewandte Substanz 0,078 gr.

CO_2 = 0,1342 gr.

H_2O = 0,0281 gr.

Gefunden: C = 46,9 %, H = 4,0 %

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_3$

C = 46,9 %, H 3,9 %.

Stickstoff:

Angewandte Substanz 0,1017 gr.

N = 13,8 ccm;

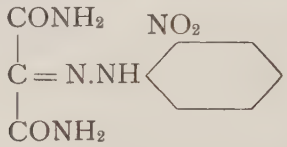
Temp. 18,4; Barom. 735 mm.

Gefunden N = 15,1 %

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_3$

N = 14,98 %.

Mesoxalsäurediamid-o-nitrophenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-o-nitrophenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak vergangen ist. Man setzt nun Wasser zu, lässt erkalten, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Eisessig um.

Brauner kristallinischer Körper, welcher bei 244—245° schmilzt, sich leicht in Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure, schwerer in Natronlauge, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether kaum löslich ist und *die Bülowsche Reaktion nicht gibt.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Diamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,104 gr.

CO_2 = 163 gr.

H_2O = 0,0327 gr.

Gefunden: C = 42,8 %, H = 3,4 %;

Berechnet für $C_9H_9O_4N_5$

C = 43,0 %, H = 3,6 %.

Stickstoff:

Angewandte Substanz 0,125 gr.

N = 32,4 ccm;

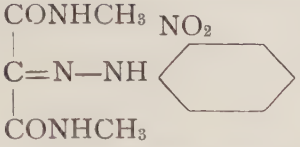
Temp. 21°; Barom. 730 mm;

Gefunden: N = 28,0 %;

Berechnet für $C_9H_9O_4N_4$

N = 27,8 %.

Mesoxalsäuredimethylamid-o-nitrophenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-o-nitrophenylhydrazon werden in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und mit 10 gr. 33 % Methylamin versetzt. Man erwärmt längere Zeit und setzt 100 ccm Wasser zu, saugt ab, wäscht gut nach und kristallisiert aus Alkohol um.

Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 186 bis 187°, welche sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure, Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit, in kochendem Wasser, kaum in Aether lösen und *die Bülowsche Reaktion nicht geben*

Aus der alkalischen Lösung wird das Dymethylamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz 0,0945 gr.

CO_2 = 0,1619 gr.

H_2O = 0,0370 gr.

Gefunden: C = 47,05 %; H = 4,3 %

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_5$

C = 47,3 %, H = 4,6 %.

Stickstoff:

Angewandte Substanz 0,1125 gr.

N = 25,9 ccm.

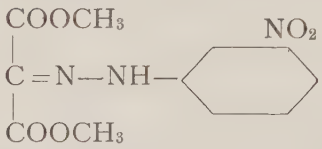
Temp. 21,8°, Barom. 734 mm.

Gefunden: N = 25,17 %,

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_5$

N = 25,1 %.

Mesoxalsäuredimethylester-m-nitrophenylhydrazon.



14 gr. m-Nitranilin werden in 36,0 gr. 30% Salzsäure und 200 gr. Wasser suspendiert und mit genügend (= 8,0 gr.) Natriumnitrit diazotiert. Man fügt nun unter guter Kühlung 15,0 gr. Malonsäuremethylester in 100,0 gr. Alkohol gelöst und so viel Natriumacetatlösung bis Trübung entsteht zu, und lässt einige Stunden stehen. Nach dieser Zeit werden die Kristalle abgesaugt, gut nachgewaschen und aus Alkohol und Wasser dreimal umkristallisiert. Der Körper stellt feine gelbe Nädelchen vor vom Schmelzpunkt 115 bis 116° und löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure, Alkohol, Eisessig, Natronlauge, Natronkarbonatlösung, beim Kochen in Ammoniakflüssigkeit, schwer in kochendem Wasser, fast nicht in Aether. *Keine Bülowsche Reaktion.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Hydrazon durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Angewandte Substanz 0,140 gr.

CO_2 = 0,242 gr.;

H_2O = 0,0487 gr.;

Gefunden: C = 47,1%, H = 3,88%

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_3$

C = 46,9%, H = 3,9%.

Stickstoff:

Angewandte Substanz 0,1653 gr.

N = 22 ccm.

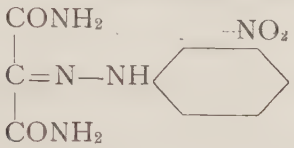
Temp. 15,4°, Barom. 736 mm.

Gefunden: N = 15,05 %

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_5$

N = 14,98 %.

Mesoxalsäurediamid-m-nitrophenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-m-nitrophenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht, hierauf setzt man 200 gr. Wasser zu und saugt nach dem Erkalten den Niederschlag ab. Man wäscht gut mit Wasser nach und kristallisiert aus Eisessig und Wasser um. Braungelber kristallinischer Körper, welcher bei 235° sich zu zersetzen beginnt und sich leicht in Eisessig, nicht sehr leicht in kalter Natronlauge, Natronkarbonatlösung und Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser löst. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er leicht aufgenommen und gibt *die Bülowsche Reaktion nicht.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Diamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Verbrennung.

Kohlenstoff:

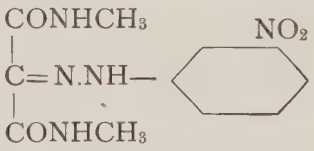
Angewandte Substanz 0,113 gr.

CO_2 = 0,177 gr.

H_2O = 0,0355 gr.

Gefunden: C = 42,7%; H = 3,5%.
Berechnet für $C_9H_9O_4N_5$
C — 43,0%; H = 3,6%.
Stickstoff:
Angewandte Substanz 0,095 gr.;
Temp. 18,7°; Barom. 730 mm.
N = 23,8 ccm.
Gefunden N = 27,6%;
Berechnet für $C_9H_9O_4N_5$
N = 27,8%.

Mesoxalsäuredimethylamid-m-nitrophenylhydrazon.



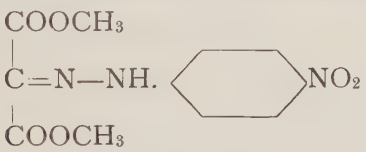
2 gr. Mesoxalsäuredimethylamid-m-nitrophenylhydrazon werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Man setzt nun so viel Wasser zu, bis Trübung entsteht und lässt erkalten. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gut nachgewaschen und aus Alkohol und Wasser umkristallisiert.

Filzige, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 202 bis 203°, welche sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig, Alkohol, Natronlauge, Natronkarbonatlösung und Ammoniakflüssigkeit, sehr schwer in kochendem Wasser, fast nicht in Aether lösen und *die Bülowsche Reaktion nicht geben.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Dimethylamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Die Analyse ergab:
Kohlenstoff:
Angewandte Substanz 0,121 gr.
CO_2 = 0,2085 gr.;
H_2O = 0,0477 gr.;
Gefunden: C = 47,0 %, H = 4,4 %
Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_5$
C = 47,3 %, H = 4,6 %.
Stickstoff:
Angewandte Substanz 0,085 gr.
N = 19,6 ccm.
Temp. 23°, Barom. 737 mm,
Gefunden: N = 25,18 %;
Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_5$
N = 25,1 %.

Mesoxalsäuredimethylester-p-nitrophenylhydrazon.



14 gr. p Nitranilin werden in 36 gr. 30 % Salzsäure suspendiert und hierauf mit 8 gr. Natriumnitrit diazotiert. Man fügt nun langsam unter Kühlung 15,0 gr. Malonsäuremethylester in 100 gr. Alkohol gelöst und soviel Natriumacetatlösung bis Trübung eintritt hinzu Der nach einigen Stunden sich abgesetzte Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol und Wasser 3 mal umkristallisiert.

Gelbe Nädelchen, welche den Schmelzpunkt 162—163° haben und sich in konzentrierter Schwefel-

säure mit gelber, in Natronlauge mit rosaroter, in Natronkarbonatlösung nur beim Kochen mit roter, in Eisessig nur beim Kochen mit gelber, in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind. *Sie zeigen die Bülowsche Reaktion nicht.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Hydrazon durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Verbrennung:

Kohlenstoff:

Substanz 0,127 gr.

CO_2 = 0,2173 gr.;

H_2O = 0,043 gr.;

Gefunden: C = 46,65 %; H = 3,7 %

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_3$

C = 46,9 %, H = 3,9 %.

Stickstoff:

Substanz: 0,1547 gr.

N = 21,6 ccm.

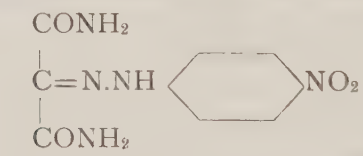
Temp. 23,8; Barom. 738 mm

Gefunden: N = 15,2 %;

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N_3$

N = 14,98 %.

Mesoxalsäurediamid-p-nitrophenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p-nitrophenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht und hierauf mit 150 gr.

Wasser und Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

Gelber kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt über 285°, welcher sich mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig, leicht in Alkohol, Natronlauge und Natronkarbonatlösung nur beim Kochen, in Aether fast nicht löst.

Keine Bülowsche Reaktion.

Aus der alkalischen Lösung wird das Diamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur zum Teil gefällt.

Die Analyse ergab:

Kohlenstoff:

Substanz 0,142 gr.

CO_2 = 0,223 gr.

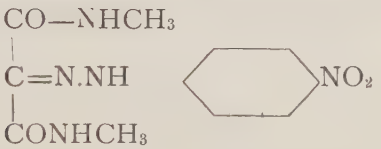
H_2O = 0,048 gr.

Gefunden: C = 42,8%; H = 3,65%

Berechnet für $C_9H_9O_4N_5$

C = 43,0%; H 3,6%

Mesoxalsäuredimethylamid-p-nitrophenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p-nitrophenylhydrazon werden mit 10 gr. 33% Methylamin 2 Stunden lang erwärmt. Man setzt nun etwas Wasser zu und lässt erkalten. Hierauf saugt man ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Filzige, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 243°,

welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniak, kochendem Wasser, kaum in Aether lösen und *die Bülowsche Reaktion nicht geben.*

Aus der alkalischen Lösung wird das Dimethylamid durch Mineralsäuren und Essigsäure vollständig, durch Kohlensäure nur teilweise gefällt.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Angewandte Substanz 0,112 gr.

CO_2 = 0,193 gr.

H_2O = 0,048 gr.

Gefunden: C = 47,07 %; H = 4,45 %

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_5$

C = 47,3 %; H = 4,6 %.

Stickstoff:

Substanz 0,1063 gr.

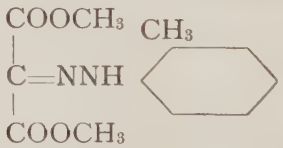
N = 25,0 ccm;

Temp. 24,4°; Barom. 731 mm.

Gefunden: N = 25,4 %;

Berechnet: N = 25,1 %.

Mesoxalsäuredimetylester-o-methylphenylhydrazon.



11,5 gr. o-Toluidin werden in 30,0 gr. 36 % Salzsäure und 150,0 Wasser gelöst und mit 8,0 gr. Natriumnitrit diazotiert. Man gibt nun unter guter Kühlung 16,5 gr. Malonsäuredimethylester in 100,0 gr. Alkohol zu und versetzt mit so viel Natriumacetatlösung, bis

Trübung entsteht. Den nach einiger Zeit entstandenen Niederschlag saugt man ab und kristallisiert ihn aus Alkohol und Wasser um.

Der Körper stellt dunkelgelbe Nädelchen vor, welche bei 75—76° schmelzen und *die Bülowsche Reaktion ergeben.* Sie lösen sich leicht mit gelber Farbe in Alkohol, Eisessig, Aether, sehr schwer in Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit und kochendem Wasser.

Aus der alkalischen Lösung wird das Hydrazon durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure vollständig gefällt.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Substanz 0,1608 gr.

CO_2 = 0,3394 gr.;

H_2O = 0,774 gr.;

Gefunden: C = 57,6 %, H = 5,4 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$

C = 57,6 %, H = 5,6 %.

Stickstoff:

Substanz 0,161 gr.

N = 16,6 ccm.

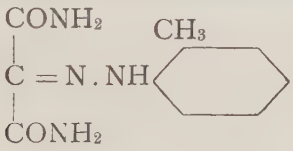
Temp. 19,0°; Barom. 738 mm.

Gefunden: N = 11,5 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$

N = 11,2 %.

Mesoxalsäurediamid-o-methylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester o methylphenylhydrazon werden mit 100,0 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht und hierauf mit 150 gr. Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkristalliert.

Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 172—173°, *welche die Bülowsche Reaktion nicht ergeben* und sich leicht in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Aether, nur sehr schwer in Natronlauge, Natronkarbonatlösung und Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe auflösen. Aus der alkalischen Lösung fällt das Diamid durch Mineralsäure, Essig- und Kohlensäure vollständig aus.

Die Analyse ergab

Stickstoff:

Substanz 0,09 gr.;

N = 20,5 ccm;

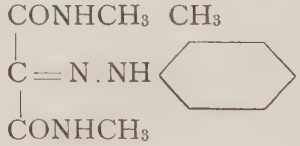
Temp. 18°; Barom. 734 mm.

Gefunden: N = 25,3 %;

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_4$

N = 25,4 %.

Mesoxalsäuredimethylamid-o-methylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-o-methylphenylhydrazon werden mit 10 gr. 33 % Methylamin und 5 gr. Alkohol 2 Stunden lang erwärmt. In die warme Lösung wird Wasser bis zur Trübung gegeben. Der nach einiger Zeit ausgefallene Körper wird abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Braungelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 90°, *welche die Bülowsche Reaktion ergeben* und sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, sehr schwer in Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit und im kochenden Wasser mit gelber Farbe auflösen.

Aus der alkalischen Lösung wird das Dymethylamid durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure vollständig gefällt.

Die Analyse ergab:

Substanz 0,132 gr.

N = 26,8 ccm;

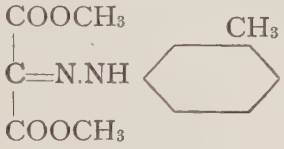
Temp. 20; Barom. 732 mm.

Gefunden: N = 22,4 %;

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_4$

N = 22,6 %.

Mesoxalsäuredimethylester-m-methylphenylhydrazon.



5,8 gr. m-Toluidin werden in 15,0 gr. 36 % Salzsäure und 150 gr. Wasser gelöst und mit 4,0 gr. Natriumnitrit diazotiert.

In diese Lösung werden unter Abkühlung 8 gr. Malonsäuredimethylester in 100,0 gr. Alkohol und Natriumacetatlösung bis zur Trübung eingetragen. Das Hydrazon fällt ölig aus und wird mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wäscht man mit Salzsäure und Soda. Der Aether wird hierauf im Vacuum verdunstet. Er kristallisiert den Körper schmierig aus und wird durch öfteres Umkristallisieren gereinigt.

Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 63°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, sehr schwer in Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit auflösen. *Sie geben die Bülowsche Reaktion nicht.*

Aus der alkalischen Lösung fällt das Dymethylamid auf Zusatz von Mineralsäure, Essig- und Kohlensäure vollständig aus.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Substanz 0,170 gr.

CO_2 = 0,358 gr.;

H_2O = 0,0841 gr.;

Gefunden: C = 57,5 %; H = 5,5 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$

C = 57,6 %, H = 5,6 %;

Stickstoff:

Substanz 0,172 gr.

N = 18,0 ccm;

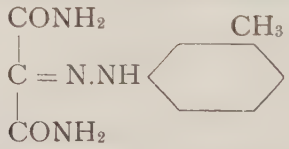
Temp. 22°; Barom. 734 mm.

Gefunden: N = 11,2 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$

N = 11,4 %.

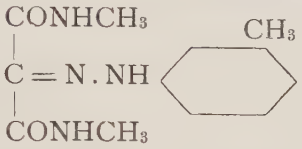
Mesoxalsäurediamid-m-methylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-m-methylphenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht und hierauf mit 100 gr. Wasser versetzt. Der Körper scheidet sich ölig

aus und wird nach langem Stehen in einer Kältemischung halb fest. Es gelang nicht, ihn in Kristallen zu erhalten. Das Oel löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure und *gibt keine Bülowsche Reaktion.*

Mesoxalsäuredimethylamid-m-methylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-m-methylphenylhydrazon werden mit 10 gr. 10 % Methylamin zwei Stunden lang erwärmt. Auf Hinzufügen von Wasser fällt ein dickes Oel aus. Man giesst von diesem ab und löst in warmem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich der Körper wieder als Oel aus, welches beim längeren Stehen in Kältemischung kristallinisch erstarrt. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gelingt es, den Körper rein zu erhalten.

Brauner, kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 65°, welcher die *Bülowsche Reaktion nicht gibt*, sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, beim Erwärmen in Natronlauge, Natronkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit und kochendem Wasser mit dunkelgelber Färbung löst.

Aus der alkalischen Lösung wird das Hydrazon durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure vollständig gefällt.

Verbrennung:

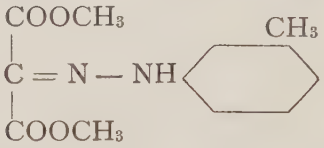
Stickstoff:

Substanz 0,099 gr.;

N = 20,1 ccm.

Temp. 20°; Barom. 732 mm.
Gefunden: N = 22,42 %;
Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_4$
N = 22,6 %.

Mesoxalsäuredimethylester-p-methylphenylhydrazon.



11,5 gr. p-Toluidin werden in 30,0 gr. 36% Salzsäure gelöst und mit 8,0 Natriumnitrit diazotiert. Man setzt unter guter Kühlung 16,5 gr. Malonsäuremethylester in 100 gr. Alkohol und so viel Natriumacetat bis Trübung eintritt zu. Den nach einigen Stunden entstandenen Niederschlag saugt man ab und kristallisiert ihn einigemal aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 89—90°, welche leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, sehr schwer in Natronlauge und Natronkarbonatlösung, beim längeren Kochen im Wasser löslich sind und die *Bülowsche Reaktion nicht geben.* Aus der alkalischen Lösung fällt das Hydrazon auf Hinzufügen von Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure vollständig aus.

Die Analyse ergab:

Substanz 0,1522 gr.
CO_2 = 0,322 gr.;
H_2O = 0,0784 gr.;
Gefunden: C = 57,7 %; H = 5,7 %;
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$
C = 57,6 %, H 5,6 %.

Stickstoff:

Substanz 0,1855 gr.

N = 19,2 ccm;

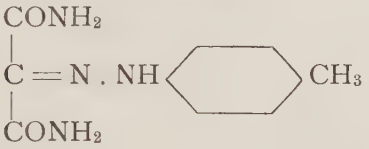
Temp. 20°; Barom. 738 mm.

Gefunden: N = 11,5 %;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_2$

N = 11,2 %.

Mesoxalsäurediamid-p-methylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p-methylphenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht. Der auf Hinzufügen von Wasser entstehende Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig 3 mal umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 173—174°, welche sich leicht in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in Natronlauge und Sodalösung mit gelber Farbe lösen. *Sie geben die Bülowsche Reaktion nicht.*

Aus der alkalischen Lösung fällt das Diamid durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure aus.

Die Analyse ergab

Substanz 0,1075 gr.

N = 24,4 ccm;

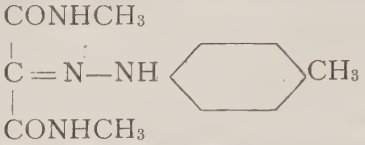
Temp. 22°; Barom. 738 mm;

Gefunden: N = 25,1 %;

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_4$

N = 25,4 %.

Mesoxalsäuredimethylamid-p-methylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p-methylphenylhydrazon werden mit 10,0 gr. 33 % Methylamin und 10 gr. Alkohol 2 Stunden lang erwärmt. Man fügt nun Wasser bis zu entstehender Trübung hinzu. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag und kristallisiert ihn aus Alkohol viermal um.

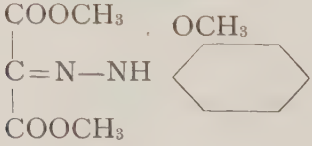
Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 91°, welche sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und sehr schwer in Natronlauge, Natronkarbonatlösung und Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe lösen. *Keine Bülowsche Reaktion.*

Aus der alkalischen Lösung fällt das Dimethylamid durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure vollständig aus.

Die Analyse ergab:

Substanz = 0,0955 gr.
N = 20,3 ccm
Temp. 22,9°; Barom. 728 mm;
Gefunden: N = 22,9 %;
Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_4$
N = 22,6 %.

Mesoxalsäuredimethylester-o-methyläther-phenylhydrazon.



15 gr. o Anisidin werden in 30 gr. 36 % Salzsäure und 150 gr. Wasser gelöst und mit 8,0 gr. Natriumnitrit diazotiert. Man fügt nun 20 gr. Mesoxalsäureester in 100,0 gr. Alkohol gelöst und genügend Natriumacetatlösung hinzu. Man lässt nun einige Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus verdünntem Alkohol mehrmals um.

Derbe gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113°, *welche keine Bülowsche Reaktion* geben, sich in Eisessig, Alkohol, Natronlösung und Äether sehr leicht, in Natronkarbonat- und Ammoniaklösung nur beim Erwärmen mit gelber Farbe lösen.

Aus der alkalischen Lösung fällt das Hydrazon durch Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure aus.

Die Analyse ergab:

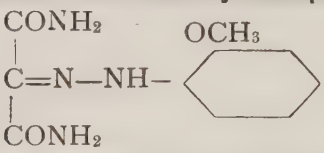
Kohlenstoff:

Substanz 0,121 gr.;
CO_2 = 0,239 gr.;
H_2O = 0,057 gr.;
Gefunden: C = 53,8 %; H = 5,3 %;
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$
C = 54,1 %; H = 5,4 %.

Stickstoff:

Substanz 0,1585 gr.;
N = 15,0 ccm.
Temp. 23°, Barom. 736 mm;
Gefunden: N = 10,3 %;
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$
N = 10,5 %.

Mesoxalsäurediamid-o-methylätherphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-o-methylätherphenylhydrazon werden mit 100,0 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht. Man fügt nun 200 gr. Wasser zu und lässt erkalten. Hierauf wird der abgeschiedene Körper abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

Gelber kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 143°, welcher sich leicht in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Aether, beim Erwärmen in Natronlauge, Sodalösung mit gelber Farbe löst und *die Bülowsche Reaktion nicht gibt.*

Aus der alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure das Diamid aus.

Die Analyse ergab

Stickstoff:

Substanz 0,1125 gr.;

N = 24,5 ccm;

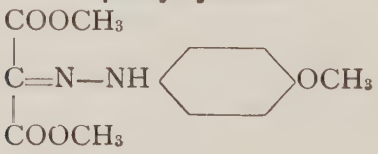
Temp. 22°; Barom. 738 mm;

Gefunden: N = 24,0 %;

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_4$

N = 23,8 %.

Mesoxalsäuredimethylester-p-methylätherphenylhydrazon.



15 gr. p Anisidin werden in 30 gr. 36% Salzsäure und 150 gr. Wasser gelöst und mit 8 gr. Natriumnitrit diazotiert. Man fügt nun unter Abkühlung 20 gr. Mesoxalsäureester in 100 gr. Alkohol zu. Nach 3 stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol und Wasser umkristallisiert.

Derbe, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 91°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, Natronlauge, beim Kochen in Natronkarbonatlösung und Wasser lösen.

Keine Bülowsche Reaktion.

Aus der alkalischen Lösung fällt das Hydrazon auf Zufügen von Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure aus.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Substanz 0,142 gr.

CO_2 = 0,280 gr.;

H_2O = 0,0677 gr.

Gefunden: C = 53,85%; H = 5,3%;

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5N_2$

C = 54,1%; H = 5,4%.

Stickstoff:

Substanz 0,1672 gr.

N = 16,5 ccm;

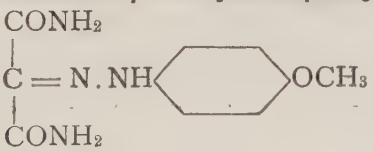
Temp. 22,8°; Barom 738 mm;

Gefunden: N = 10,8%;

Berechnet für $C_{12}H_4O_5N_2$

N = 10,5%.

Mesoxalsäurediamid-p-methylätherphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-p-methyläther-phenylhydrazon werden mit 100 gr. Ammoniakflüssigkeit 2 Stunden lang gekocht und hierauf mit 200 gr. Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig und Wasser umkristallisiert. Gelber kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 110—111°, welcher sich leicht in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Natronlauge und Aether löst und *keine Bülowsche Reaktion* gibt.

Aus der alkalischen Lösung fällt das Diamid auf Zusatz von Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure aus.

Die Analyse ergab

Stickstoff:

Substanz 0,170 gr.

N = 35,4 ccm.

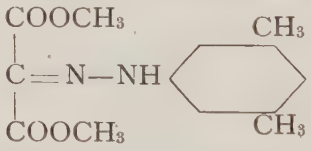
Temp. 21°; Barom. 738 mm.

Gefunden: N = 23,5 %;

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_4$

N = 23,8 %.

Mesoxalsäuredimethylester-m-dimethylphenylhydrazon.



15 gr. m Xylidin werden in 30 gr. 36 % Salzsäure und 150 gr. Wasser gelöst und mit 8 gr. Natriumnitrit diazotiert. Hiezu fügt man unter guter Kühlung 20 gr. Malonsäuremethylester in 100 gr. Alkohol und soviel Natriumacetatlösung, bis Trübung eintritt. Man lässt nun einige Stunden stehen, saugt

den Niederschlag ab, wascht gut mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um.

Feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 93°, welche sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, Natronlauge, beim Erwärmen in Sodalösung und Ammoniakflüssigkeit lösen und *die Bülowsche Reaktion nicht geben.*

Aus der alkalischen Lösung fällt das Hydrazon auf Zufügen von Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure aus.

Die Analyse ergab

Kohlenstoff:

Substanz 0,156 gr.

CO_2 = 0,336 gr.;

H_2O = 0,082 gr.;

Gefunden: C = 58,9 %, H = 5,9 %.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$

C = 59,1 %, H = 6 %.

Stickstoff:

Substanz 0,1775 gr.

N = 17,5 ccm.

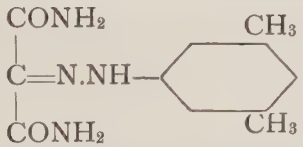
Temp. 21°; Barom. 738 mm.

Gefunden: N = 10,9 %;

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$

N = 10,6 %.

Mesoxalsäurediamid-m-dimethylphenylhydrazon.



2 gr. Mesoxalsäuredimethylester-m-dimethylphenylhydrazon werden mit 100,0 gr. Ammoniak-

flüssigkeit zwei Stunden lang gekocht. Man setzt nun 200 gr. Wasser zu, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Eisessig und Wasser um.

Gelber, kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 130—131°, welcher sich leicht in Eisessig, etwas schwer in Alkohol, Natronlauge und Aether, beim Erwärmen in Sodalösung und Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe löst und die *Bülowsche Reaktion nicht gibt.*

Aus der alkalischen Lösung fällt das Diamid auf Hinzufügen von Mineralsäuren, Essig- und Kohlensäure aus.

Die Analyse ergab

Stickstoff:

Substanz 0,134 gr.;

N = 32,4 ccm;

Temp 23°: Barom. 730 mm;

Gefunden: N = 24,2 %;

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_4$

N = 23,9 %.